

**PCT**  
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
 Internationales Büro  
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  <b>C08J 9/28, C08F 4/02, 10/00</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/04618</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>5. Februar 1998 (05.02.98)</b></p>	
		<p><b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/03860</p> <p><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 18. Juli 1997 (18.07.97)</p>	<p><b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p>
			<p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p><b>(30) Prioritätsdaten:</b>  <b>196 30 451.2</b> 27. Juli 1996 (27.07.96) <b>DE</b></p> <p><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> SOLVAY DEUTSCHLAND GMBH (DE/DE); Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).</p> <p><b>(72) Erfinder; und</b>  <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BRETZ, Karl-Heinz [DE/DE]; Berliner Ring 202, D-31582 Nienburg (DE). RASCHE, Heinz-Helmer [DE/DE]; Zillweg 54, D-31303 Burgdorf (DE). DERLETH, Helmut [DE/DE]; Grosse Drakenburger Strasse 58, D-31582 Nienburg (DE). FRANÇOIS, Philippe [BE/BE]; Rue de Nivelles 8, B-1490 Court-Saint-Etienne (BE).</p> <p><b>(74) Anwalt:</b> LAUER, Dieter; Solvay Pharmaceuticals GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).</p>			
<p><b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PRODUCING POROUS POLYMER GLOBULES</p> <p><b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PORÖSEN POLYMERKUGELN</p> <p><b>(57) Abstract</b></p> <p>A process is disclosed for producing porous polymer globules. Polymers, preferably polyolefins or PVC, are dissolved in a solvent, preferably halogenated hydrocarbons or alkyl esters, at temperatures close to the boiling point of the solvent. The hot polymer solution is cooled and the polymer globules formed during the cooling process are separated, washed and dried. The porous polymer globules are for example useful as catalyst carriers or as adsorbing products.</p> <p><b>(57) Zusammenfassung</b></p> <p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von porösen Polymerkugelchen. Erfindungsgemäß werden Polymerisate, vorzugsweise Polyolefine oder PVC in einem Lösungsmittel, vorzugsweise halogenierte Kohlenwasserstoffe oder Alkylester, bei Temperaturen nahe des Siedepunktes des Lösungsmittels gelöst. Die heiße Polymerlösung wird abgekühlt und die während des Abkühlprozesses gebildeten Polymerkugelchen abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Die porösen Polymerkugelchen sind z.B. geeignet als Katalysatorträger oder als Adsorptionsmittel.</p>			

#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Sswasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Verfahren zur Herstellung von porösen Polymerkugeln

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von porösen kugelförmigen Teilchen im nichtnanoskalaren Bereich aus polymerem Material.

Kugelförmige Teilchen werden z. B. in großem Maßstab als Katalysator, Katalysatorträger, Adsorbenzien, Trockenmittel oder Ionenaustauscher verwendet.

Für die meisten der genannten Anwendungszwecke werden Teilchen mit einer gleichmäßigen kugelförmigen Gestalt und einem engen Kornspektrum benötigt, um somit eine möglichst gleichmäßige Packung und hohe Packungsdichte z. B. im Festbettreaktor zu ermöglichen. Werden die Teilchen im Bewegtfestbettreaktor eingesetzt, so wird von den Teilchen noch eine erhöhte Abriebfestigkeit erwartet.

Sollen die Teilchen als Katalysatoren oder Katalysatorträger verwendet werden, so müssen sie neben einem engen Kornspektrum eine bestimmte Oberfläche und ein spezifisches Porenvolumen aufweisen.

Kugelförmige Teilchen auf der Basis anorganischer Oxide werden z. B. nach dem allgemein bekannten Sol-Gel-Verfahren erhalten, indem zunächst ein Sol in Form einer Lösung, Suspension oder Dispersion hergestellt wird. Das Sol wird danach in tropfenförmige Teilchen überführt, die anschließend zur Gelierung gebracht werden. Dabei nehmen die Tropfen Kugelgestalt an und erstarren in einem geeigneten gasförmigen oder flüssigen Medium. Nach einem Naßprozeß wird getrocknet und getempert. Das

Fertigprodukt besteht aus kugelförmigen, porösen oxidischen Teilchen.

Polymerdispersionen andererseits, sind winzige Polymerkügelchen, die in einem flüssigen Medium gleichmäßig verteilt sind. Annähernd 30 % aller Kunststoffe auf der Basis von Styrol, Butadien, Acrylsäurederivaten oder Vinylestern werden heute in Form von Dispersionen hergestellt und verarbeitet.

Zur Emulsionspolymerisation werden Monomere zunächst in Wasser gelöst oder in Form feinster Tröpfchen unter Zusatz von Tensiden emulgiert. Nach dem Starten der Polymerisationsreaktion, bei der sich Monomere zu langen Kettenmolekülen aneinanderlagern, wachsen die Tröpfchen auf Kosten der gelösten Monomere und härten schließlich unter Vernetzung zu 50 bis 1.000 nm (in Abhängigkeit vom Tensidgehalt) kleinen, kugelförmigen, unporösen Teilchen aus.

Es ist ferner bekannt, poröse, nichtnanoskalare Polymerkügelchen durch Suspensionspolymerisation in Gegenwart inerter Komponenten, die später aus dem Polymer entfernt werden können, herzustellen.

Die Polymerisation der Monomeren wird hierbei unter solchen Bedingungen durchgeführt, daß die inerten Komponenten in den während der Polymerisation gebildeten Polymerteilchen fein verteilt werden.

In einer anschließenden Verfahrensstufe werden die inerten Komponenten durch Verdampfen, Auslaugen oder auf eine andere Weise, die die gewünschte Porosität in dem Polymerteilchen bewahrt, entfernt.

Diese Verfahrensweise eignet sich jedoch nur für Polymere, deren Polymerketten eine starre zusammenhängende Gitterstruktur bilden, z. B. quervernetzte aromatische Polymere (DE 32 02 479).

Ferner lassen sich poröse Polymerteilchen auf Polyvinylchloridbasis herstellen, indem man Polymerlösungen in einem erwärmteten Gasstrom zerstäubt und dabei das Lösungsmittel verdampft. Hierbei ist die Wahl des Lösungsmittels von Bedeutung, da gegebenenfalls eine Molekulargewichtsveränderung vermieden werden soll und in jedem Fall keine Lösungsmittelreste im Polymer verbleiben dürfen.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein modifiziertes Verfahren zur Herstellung poröser Polymerkugeln im Bereich von 1 bis 5.000 Micrometer bereitzustellen.

Erfindungsgemäß werden nichtvernetzte, also lineare Polymere, insbesondere Polyolefine oder PVC, bei erhöhter Temperatur in einem Lösemittel gelöst und anschließend bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei der Wahl des Lösungsmittels kommt es darauf an, ein Lösungsmittel zu wählen, das bei hohen Temperaturen eine hohe Löslichkeit für die eingesetzten Polymere aufweist und bei niedrigen Temperaturen eine niedrige Löslichkeit der eingesetzten Polymere bewirkt, so daß mit sinkender Temperatur die Polymere wieder ausfallen. Ein weiteres Kriterium für die Wahl des Lösemittels ist, daß das Polymerisat mit dem Lösemittel echte oder kolloidale Lösungen bildet.

Es wurde gefunden, daß z. B. halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkylester oder Phenyläther nicht nur die Polymere lösen, sondern daß sich nach dem Lösen die Polymerlösung beim Abkühlen wieder entmischt und in unerwarteter Weise poröse Polymerkugelchen gebildet werden.

In einer Ausführungsform wird als halogenierter Kohlenwasserstoff Dichlorbenzol zum Lösen der Polymere verwendet. Es sind sowohl Ortho-, Meta, als auch Paradichlorbenzole oder deren Gemische geeignet. Bevorzugt wird 1.2-Dichlorbenzol verwendet.

In einer weiteren Ausführungsform wird als Alkylester Amylacetat oder als Phenyläther Anisol zum Lösen der Polymere verwendet.

Das Lösen der Polymere erfolgt bei Temperaturen nahe den Siedepunkten der verwendeten Lösungsmittel, z. B. bei 100 bis 180 °C, vorzugsweise bei 140 bis 180 °C. Die Anwendung von Druck ist ebenfalls möglich.

Als nichtvernetzte lineare Polymere, die auch Verzweigungen tragen können, werden Polyolefine vorzugsweise Polypropylen, Polyethylen oder Polyvinylchlorid verwendet.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird Polypropylen verwendet.

Das Abkühlen der Polymerlösung kann schnell oder langsam erfolgen.

In einer Ausführungsform der Erfindung wird die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 3 °C pro Minute abgekühlt.

Es ist ebenfalls im Sinne der Erfindung, die polymere Lösung unter Absenkung der Temperatur auf 60 bis 90 °C über eine Zeitdauer von 0 bis 24 Stunden zu altern. Vorzugsweise erfolgt die Alterung über eine Zeitdauer von 1 bis 3 Stunden unter Absenken der Temperatur auf 60 bis 80 °C. Nach dem Altern wird die Lösung weiter auf Raumtemperatur abgekühlt.

Je nach dem, wie die Polymerlösung abgekühlt wird, kann die Größe der Polymerkugeln beeinflußt werden.

Durch Variation der Abkühlzeit bzw. der Alterungstemperatur kann die Größe der Polymerkugeln also beeinflußt werden.

Beträgt die Alterungszeit z. B. 1 bis 2 Stunden und die Alterungstemperatur 70 °C, kann man Polymerkugeln mit einem mittleren Durchmesser von 110 bis 120 µm erhalten. Die Alte-

rungstemperatur liegt üblicherweise zwischen 60 und 100 °C, wobei festgestellt wurde, daß mit abnehmender Alterungstemperatur der Kugeldurchmesser zunimmt.

Man erhält z. B. Mikrokugeln mit einem mittleren Durchmesser < 100 µm, wenn auf eine Alterung verzichtet wird.

Ein weiterer Einflußfaktor auf die Polymerkugelgröße ist der Trockensubstanzgehalt (TS-Gehalt) des in Lösung zu bringenden Polymerisates. So hat sich ein TS-Gehalt von 20 % als günstig für eine optimale Kugelbildung erwiesen. TS-Gehalte < 20 % führen zur Bildung von deutlich kleineren Kugeln.

Wird die heiße Polymerlösung in an sich bekannter Weise zur Abkühlung in ein Kühlmedium versprührt, verdüst oder vertropft, erhält man Meso- oder Makrokugeln mit einem mittleren Durchmesser von 100 - 200 µm bzw. 1.000 bis 5.000 µm.

Die gebildeten Polymerkugeln werden abgetrennt und mit einem Lösungsmittel, in dem die zum Lösen des Ausgangspolymerisates verwendeten Lösungsmittel löslich sind, gewaschen und anschließend getrocknet. Das zum Waschen der Polymerkugeln verwendete Lösungsmittel soll mit den zum Lösen der Polymerisate verwendeten Lösungsmitteln kein azeotropes Gemisch bilden.

Vorzugsweise wird Alkohol zum Waschen verwendet.

Wird 1,2-Dichlorbenzol als Lösungsmittel verwendet, wird zum Waschen vorzugsweise Isopropanol benutzt, da Isopropanol mit 1,2-Dichlorbenzol kein azeotropes Gemisch bildet, so daß eine destillative Trennung ohne weiteres möglich ist.

Wird Amylacetat als Lösungsmittel für das Polymerisat verwendet, können die Polymerkugelchen ebenfalls mit Isopropanol gewaschen werden.

Es ist ebenfalls im Sinne der Erfindung, die heiße Polymerlösung zur Abkühlung in an sich bekannte Weise durch Ver-

sprühen oder Vertropfen in ein Kühlmedium, z. B. in kalte oder flüssige Luft, in festes CO<sub>2</sub> oder in flüssigem Stickstoff, einzutragen.

Es hat sich als günstig erwiesen, die Kugelchen mehrmals zu waschen, um sicher zu gehen, daß das Lösemittel vollständig entfernt wird.

Erfnungsgemäß können nicht nur poröse Polymerkugelchen aus den reinen Polymeren hergestellt werden. Es ist ebenfalls möglich, physikalische oder chemische Mischungen von Polypropylen, Polyethylen oder Polyvinylchlorid als Einsatzmaterial zu verwenden.

Zur Beeinflussung der physikalischen und funktionalen Eigenschaften der Polymerkugelchen können an sich bekannte Additive in an sich bekannter Weise in das Polymer eingebaut werden. So können die Additive z. B. in gelöster oder fester Form der Polymerlösung zugemischt werden.

Es ist ebenfalls im Sinne der Erfindung, die Eigenschaften der porösen Polymerkugelchen durch Coaten oder Imprägnieren mit an sich bekannten Additiven zu beeinflussen.

Als Additive können z. B. Additive mit funktionalen Gruppen, Komplexbildner, Tenside, Porosierungsmittel, anorganische Oxide oder Tonerde verwendet werden.

In einer Ausführungsform der Erfindung wurde Titan-tetrachlorid, Titantrichlorid bzw. Magnesiumchlorid als Additiv zur Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften der Polymerkugelchen verwendet.

Die erfundungsgemäß hergestellten porösen Polymerkugelchen zeichnen sich gegenüber den bisher bekannten Polymerkugelchen z. B. durch ein enges Kornspektrum und eine sehr gleichmäßige Kugelgestalt aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Polypropylenkugelchen, deren mittlerer Durchmesser 10 bis 50  $\mu\text{m}$  oder 1.500  $\mu\text{m}$  beträgt, hergestellt. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform werden Polymerkugelchen mit einem mittleren Durchmesser von 500 bis 1.000  $\mu\text{m}$  hergestellt.

Diese Polymerkugelchen weisen ein günstiges Porenvolumen sowie eine vorteilhafte Verteilung des Porenvolumens auf. Das Porenvolumen beträgt 0,1  $\text{cm}^3/\text{g}$  bis 3  $\text{cm}^3/\text{g}$ , vorzugsweise 0,2  $\text{cm}^3/\text{g}$  bis 2  $\text{cm}^3/\text{g}$ , insbesondere 0,3  $\text{cm}^3/\text{g}$  bis 1,5  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Die Verteilung des Porenvolumens ist so, daß wenigstens 90 % der Poren einen Durchmesser unter 10  $\mu\text{m}$  aufweisen. Vorzugsweise weisen 90 % der Poren einen Durchmesser unter 5  $\mu\text{m}$ , insbesondere einen Durchmesser unter 1  $\mu\text{m}$  auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden Polypropylen-teilchen, deren Poren zu wenigstens 90 % aus Poren bestehen, die einen Durchmesser von maximal 0,1  $\mu\text{m}$  besitzen und die ein Porenvolumen von 0,3  $\text{cm}^3/\text{g}$  bis 1  $\text{cm}^3/\text{g}$  aufweisen, hergestellt.

Aufgrund ihrer Eigenschaften können sie nicht nur als Adsorptionsmittel, sondern auch als Katalysatorträger Verwendung finden.

Die erfindungsgemäß hergestellten porösen Polymerkugelchen können z. B. als Trägermaterial für Ziegler-Natta-Katalysatoren, die zur Polymerisation von Olefinen verwendet werden, eingesetzt werden.

Diese an sich bekannten Katalysatoren enthalten als katalytisch aktive Verbindung wenigstens ein Metall oder eine Metallverbindung der 3., 4. oder 6. Nebengruppe des PSE.

Diese katalytische Verbindung kann eine Metallocen-Verbindung der genannten Metalle sein, oder eine Verbindung, die wenigstens Titan, Magnesium und Chlor enthält oder ein organischer Titantrichlor-Komplex mit organischen Elektronendonatorverbindungen, die freie Elektronenpaare besitzen.

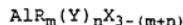
Diese Verbindungen sind bekannt und zählen zum Stand der Technik.

Die Herstellung der Trägerkatalysatoren erfolgt in bekannter Weise durch Imprägnieren oder Tränken der Polymerkugelchen mit der katalytischen Verbindung, wobei die Verbindung in oder auf dem Träger fixiert wird.

Als Metallocen-Verbindung werden Verbindungen verstanden, die mindestens ein neutrales Metallocen, wobei das Metall mit wenigstens einem Halogenatom verbunden ist und mindestens ein ionisierendes Mittel enthalten. Beispiele von neutralen Metallocenen, von ionisierenden Mitteln sowie Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatoren sind in US 5,496,782 offenbart.

Als Verbindungen, die Titan, Magnesium und Chlor enthalten, werden die Verbindungen verstanden, die in US 5,556,893 offenbart sind. Insbesondere sind Verbindungen geeignet, die Magnesium- oder Titanchlorid enthalten.

Als organischer Titantrichlor-Komplex werden Verbindungen verstanden, die gemäß US 5,206,198 durch Umsetzung von  $TiCl_4$  mit einer Verbindung der allgemeinen Formel I



in der

- R ein Kohlenwasserstoffradikal, z. B. Alkyl
- Y OR', SR', NR'R'', wobei R' und R'' ein Kohlenwasserstoffradikal z. B. Alkyl oder Wasserstoff
- X Halogen bedeuten und
- n 0 bis 3, vorzugsweise 0 bis 0,5, insbesondere kleiner als 0,45, vorzugsweise kleiner oder gleich 0,4 ist

und

m 0 bis 3, vorzugsweise 1 bis 2 ist.

Die Summe m+n ist kleiner oder gleich 3.

Zur Herstellung der Trägerkatalysatoren werden vorzugsweise die erfindungsgemäß hergestellten porösen Polypropylenkügelchen als Trägermaterial verwendet.

Diese Trägerkatalysatoren sind für die Homo- und/oder Copolymerisation von Olefinen mit 2 - 20 Kohlenstoffatomen z. B. Äthylen, Propylen, 1-Buten, 4-Methylpenten, 3-Methylbuten geeignet.

Die Verfahrensbedingungen derartiger Polymerisationsreaktionen sind bekannt und gehören zum Stand der Technik.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern jedoch nicht einschränken.

### Beispiele

#### Beispiel 1:

Batchweise Herstellung von Polypropylenkügelchen

60 kg Polypropylen werden in einem mit Rührwerk ausgerüstetem Doppelmantel-Behälter unter Dampfbeheizung in Dichlorbenzol (600 kg) gelöst. Lösetemperatur 160 °C. Die Lösung wird auf 70 °C abgekühlt. Ca. 2 Stunden wird diese Temperatur (70 °C) im Behälter konstant gehalten.

Die entstandene Suspension wird anschließend auf Umgebungstemperatur (25 °C) abgekühlt. Die gebildeten Polypropylenkügelchen werden abfiltriert und mit 1.800 kg Isopropanol gewaschen. Die Waschlösung, ein Dichlorbenzol-Isopropanol-Gemisch, wird destillativ wieder in Dichlorbenzol und Isopropanol aufgetrennt und kann wieder verwendet werden. Die gewaschenen Poly-

propylenkugeln werden mit Stickstoff getrocknet und durch Sieben fraktioniert.

**Beispiel 2:**

Versuchsdurchführung analog Beispiel 1, variiert wurde der Trockensubstanzgehalt (TS-Gehalt) an Polypropylen sowie die Alterungszeit. Die Lösungstemperatur beträgt 150 °C, als Lösungsmittel wird Amylacetat verwendet.

Durch Variation der Abkühlzeit von Lösungs- auf Alterungstemperatur im Bereich 40 min. bis 3 h wurde festgestellt, daß kurze Abkühlzeiten kleine Kugelchen ergeben, eine Verlängerung der Abkühlzeit fördert die Vergrößerung des Kugeldurchmessers.

Des weiteren wurde festgestellt, daß mit abnehmender Alterungstemperatur die Bildung von Kugeln mit größerem Durchmesser ebenfalls begünstigt ist.

Die Alterungszeit hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Größe der Polymerkugeln.

**Beispiel 3:**

Versuchsdurchführung analog Beispiel 1

Lösungsmittel: Anisol

Lösungstemperatur: 120 °C

Bei TS-Gehalten von 5 bis 10 % wurden Kugeln mit relativ kleinem Durchmesser erhalten.

**Beispiele 4 - 6:**

Polypropylen wurde bei 160 °C in Dichlorbenzol gelöst und in bekannter Art und Weise in ein kaltes Medium vertropft. Als kaltes Medium kamen kalte Luft, festes CO<sub>2</sub> und flüssiger Stickstoff zur Anwendung.

Die gebildeten Polymerkugeln wurden abgetrennt, mit Isopropanol gewaschen, getrocknet und durch Sieben fraktioniert.

Dichlorbenzol und Isopropanol wurden durch Destillation aus dem Waschwasser zurückgewonnen.

Tabelle 1 weist Ergebnisse der batchweise Herstellung der Polymerkugelchen aus.

Ergebnisse, die beim Versprühen der Polymerlösung in Luft ermittelt wurden, werden in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 1:

Polypropylen TS-Gehalt Gew.-%	Lösungsmittel	Alterung	Porenvolumen ml/g	Partikelgrößenver- teilung in Mikrometer, Maximum bei
10	Dichlorbenzol	ohne	0,69	80
10	Dichlorbenzol	3 Stunden	0,58	160
20	Amylacetat	ohne	0,61	73

Tabelle 2: Versprühen der Polymerlösung bei Raumtemperatur in Luft

Polypropylen TS-Gehalt	Lösungsmittel	mittlerer Durchmesser mm
10	Dichlorbenzol	1,5 ± 0,5
20	Amylacetat	4 ± 1

Beispiel 7:

A. Herstellung des Katalysators

In einen 1 l-Autoklaven werden 25 g Polypropylenkugelchen mit einem Porenvolumen von 0,58 ml/g, die gemäß Beispiel 2 hergestellt wurden, eingetragen. Dazu fügt man bei 30 °C 23 ml (45,2 mmol) Diisoamyläther. In diese Mischung werden innerhalb einer halben Stunde 20 ml  $TiCl_4$  eingetragen. Die Temperatur wird bei 30 °C gehalten.

Zu dieser Suspension wird innerhalb einer Stunde



hinzugefügt.

Die Aluminiumverbindung wird zuvor durch Mischen von 6 ml Diethylaluminiumchlorid (DEAC) und 1,3 ml Isoamylalkohol und 27 ml Hexan erhalten.

Die Temperatur wird innerhalb einer Stunde auf 100 °C erhöht und 2 Stunden gehalten. Anschließend wird auf 20 °C abgekühlt.

Der feste Katalysator wird abgetrennt, mit Hexan gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Der Katalysator enthält 78 g Ti und 167 g Cl pro kg Katalysator (Bestimmung durch Elementaranalyse).

#### B. Polymerisation von Propylen

In einen 5 l Autoklaven werden unter Stickstoffatmosphäre

- 400 mg DEAC, gelöst in Hexan
- 60 mg  $\text{TiCl}_3$
- Wasserstoff mit einem Partialdruck von ca. 1 bar
- 3 l flüssiges Propylen

eingetragen.

Die Konzentration der DEAC/Hexan-Lösung wurde so gewählt, daß 80 g DEAC in 1 l Hexan gelöst wurden.

Das Molverhältnis DEAC: $\text{TiCl}_3$  im Katalysator ist ca. 10.

Das Gemisch wird 3 Stunden bei 65 °C gerührt. Durch Entgasen wird das überschüssige Propylen entfernt.

Die katalytische Aktivität wird indirekt durch die Bestimmung des Restgehaltes an Titan im Polymer durch Röntgen-Fluoreszenz ermittelt. Sie beträgt, ausgedrückt in g Polypropylen pro g  $TiCl_3$ , 9410.

Die Produktivität, ausgedrückt in g Polypropylen pro g Katalysator, beträgt 2364.

Polypropyleneigenschaften:

spez. Gewicht                    383 g/l  
Schmelzviskosität                6,9 g/10 min  
(ASTM D Norm 1238)

Beispiel 8:

A. Herstellung des Katalysators

100 ml einer Lösung, die durch Mischen von 76 g Magnesiumchlorid mit 500 ml Titanitetrabutylat in 400 ml Heptan bei 90 °C nach 4 Stunden erhalten wurde, werden in einen 1 l-Reaktor, der mit Stickstoff gespült wurde, eingetragen. Danach werden 420 ml Hexan, 100 ml Silikonöl (Fluid 200, Viskosität 50 cSt) und 25 g Polypropylenkugelchen, analog Beispiel 7A, hinzugefügt.

Bei einer Temperatur von 10 °C werden innerhalb von 2 Stunden 37 ml Siliciumtetrachlorid in die Mischung eingetragen. Die Temperatur wird innerhalb einer Stunde auf 100 °C erhöht und 2 Stunden gehalten.

Die feste Phase wird abgetrennt und mit Hexan gewaschen.

Innerhalb einer Stunde werden bei Umgebungstemperatur 375 ml Hexan und 42 ml Titanetrachlorid hinzugefügt.

Die Temperatur wird innerhalb einer Stunde auf 100 °C erhöht und 2 Stunden gehalten.

Nach Abtrennung und Reinigung der festen Phase werden 1,1 ml Diisobutylphthalat zugefügt. Die Temperatur wird wiederum innerhalb einer Stunde auf 100 °C erhöht und 1 Stunde gehalten.

Die feste Phase wird abgetrennt und mit Hexan gewaschen. Danach werden 42 ml Titanpentachlorid innerhalb einer Stunde hinzugefügt. Die Temperatur wird wiederum innerhalb einer Stunde auf 100 °C erhöht und 2 Stunden gehalten.

Der Katalysator wird abgetrennt, mit Hexan gewaschen und getrocknet.

#### Zusammensetzung pro kg Katalysator:

1,9 g Ti  
22 g Mg  
70 g Cl

## B. Polymerisation von Propylen

In einen 5 l-Autoklaven werden nacheinander unter Schutzgasatmosphäre bei 30 °C und unter Rühren 1 l Hexan, 5 mmol Triethylaluminium (TEAL) und 0,5 mmol Diphenyldimethoxysilan eingetragen. Nach 5 min. werden 35 mg Katalysator hinzugefügt.

Atomverhältnisse:  $Al/Ti = 200$   
 $Al/Si = 10$

Danach werden Wasserstoff mit einem Partialdruck von 0,05 bar und 2 l Propylen (flüssig) hinzugefügt.

Die Suspension wird bei einem Druck von 2 bar und einer Temperatur von 30 °C 15 min. gerührt und anschließend auf 70 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird der Propylen druck auf 7 bar geregelt.

Polymerisationsdauer: 2 Stunden.  
Das Polypropylen wird isoliert.

Die katalytische Aktivität, ausgedrückt in kg PP pro g Ti, beträgt 476.

Die Produktivität, ausgedrückt in g PP pro g Katalysator, beträgt 905.

Polypropyleneigenschaften: spez. Gewicht 244 g/l  
Schmelzviskosität 6 g/10 min  
(ASTM D Norm 1238)

Beispiel 9:

A. Herstellung des Katalysators

Lösung 1:

220 mg Dimethylsilyl-bis-(2-methyl-indenyl)dichlorzirkonium werden in 20 ml einer 10 gew.-%igen Lösung von Methylalumin oxan (MAO) in Toluol gelöst.

Lösung 2:

12,5 g Polypropylenkugelchen, hergestellt nach Beispiel 2, werden mit 42,5 g MAO-Lösung (10 Gew.-% MAO in Toluol gelöst) vermischt.

Lösung 1 und 2 werden gemischt, das Toluol wird bei 40 mbar und 38 °C innerhalb 2 Stunden abgetrennt. Man erhält einen pulverförmigen Katalysator mit guter Fließfähigkeit.

Zusammensetzung pro kg Katalysator: 1,7 g Zr  
86 g Al

#### B. Polymerisation von Propylen

Die Polymerisation des Propylens erfolgt analog Beispiel 7, wobei folgende Bedingungen abgeändert wurden.

Der Katalysator wird bei 50 °C hinzugefügt und die Temperatur wird nach 10 min. auf 70 °C erhöht.

Die Polymerisationsdauer beträgt 2 Stunden.

Der Wasserstoffpartialdruck beträgt 0,1 bar.

DEAC wird durch 1 mmol TEAL ersetzt.

Die katalytische Aktivität, ausgedrückt in kg PP pro g Zr, beträgt 1.000. Die Produktivität, ausgedrückt in g PP pro g Katalysator, beträgt 1.700.

Polypropyleneigenschaften: spez. Gewicht 311 g/l  
Schmelzviskosität 65 g/10 min.  
(ASTMD Norm 1238)

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von porösen Polymerkügelchen im Bereich von 1 bis 5.000 Mikrometer gekennzeichnet durch

- a) Lösen von Polyolefinen oder PVC in einem Lösungsmittel, mit dem das Polyolefin oder PVC eine echte oder kolloidale Lösung bildet, bei Temperaturen von 100 bis 180 °C,
- b) Abkühlen der Lösung,
- c) Abtrennen der gebildeten Polymerkügelchen,
- d) Entfernen des Lösungsmittels,
- e) Trocknen der Polymerkügelchen.

2. Verfahren zur Herstellung von Polymerkügelchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyolefin Polypropylen oder Polyethylen verwendet werden.

3. Verfahren zur Herstellung von Polymerkügelchen nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkylester oder Phenyläther verwendet werden.

4. Verfahren zur Herstellung von Polymerkügelchen nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Dichlorbenzol, Amylacetat oder Anisol verwendet werden.

5. Verfahren zur Herstellung von Polymerkügelchen nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung unter Absenkung der Temperatur auf 60 bis 90 °C über eine Zeitspanne von 0 bis 24 Stunden gealtert wird.

6. Verfahren zur Herstellung von Polymerkügelchen nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung 1 bis 3 Stunden gealtert wird.

7. Verfahren zur Herstellung von Polymerkügelchen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerlösung in ein Kühlmedium eingetragen wird.

8. Verfahren zur Herstellung von Polymerkügelchen nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerlösung in das Kühlmedium versprüht, verdüst oder vertropft wird.

9. Verfahren zur Herstellung von Polymerkügelchen nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Kühlmedium in fester, flüssiger oder gasförmiger Form Luft, CO<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub> verwendet wird.

10. Verfahren zur Herstellung von Polymerkügelchen nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die abgetrennten Polymerkügelchen gewaschen und anschließend getrocknet werden.

11. Verfahren zur Herstellung von Polymerkügelchen nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerkügelchen mit Alkohol gewaschen werden.

12. Verfahren zur Herstellung von Polymerkügelchen nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerkügelchen mit Isopropanol gewaschen werden.

13. Verfahren zur Herstellung von Polymerkügelchen nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beeinflussung der physikalischen und/oder funktionalen Eigenschaften der Polymerkügelchen, der Polymerlösung Additive mit funktionalen Gruppen in gelöster oder fester Form zugemischt werden.

14. Verfahren zur Herstellung von Polymerkügelchen nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Additive an-

organische Oxide, z. B.  $TiCl_4$ ,  $TiCl_3$ ,  $MgCl_2$ , Komplexbildner, Porosierungsmittel, Tenside verwendet werden.

15. Verfahren zur Herstellung von Polymerkügelchen nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Additiv Tonerde verwendet wird.

16. Verwendung von Polymerkügelchen gemäß Anspruch 1 bis 15 als Katalysatorträger oder Adsorptionsmittel.

17. Verwendung von Polymerkügelchen gemäß Anspruch 1 bis 16 als Träger für Ziegler-Natta-Katalysatoren.

18. Verwendung von Polymerkügelchen gemäß Anspruch 1 bis 17 als Träger für Katalysatoren, die mindestens ein Metall oder eine Metallverbindung der 3., 4. oder 6. Nebengruppe des PSE als katalytische Verbindung enthalten.

19. Verwendung von Polymerkügelchen gemäß Anspruch 1 bis 18 als Träger für Katalysatoren, die als katalytische Verbindung

- a) Metallocen-Verbindungen, die auf Metalle der 3., 4. oder 6. Nebengruppe des PSE basieren oder
- b) Verbindungen, die mindestens Titan, Magnesium und Chlor enthalten oder
- c) Titantrichlor-Komplexe mit organischen Elektronendonatorverbindungen,  
enthalten.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/03860

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C08J/28 C08F4/02 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08J C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 226 320 A (ICI PLC) 27 June 1990 see page 11-13; examples 1-8 see claims ---	1,2,5
A	DE 31 31 071 A (INST TEXTIL & FASERFORSCHUNG) 24 February 1983 see page 21, paragraph 2 - page 22, paragraph 2 see claim ---	1-13
A	EP 0 563 917 A (HOECHST AG) 6 October 1993 see claims ---	16-19
A	EP 0 283 011 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 21 September 1988 see claims -----	16-19

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

1 Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report

15 December 1997

05/01/1998

Name and mailing address of the ISA  
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Oudot, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/03860

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2226320 A	27-06-90	NONE	
DE 3131071 A	24-02-83	NONE	
EP 0563917 A	06-10-93	AU 3559893 A CA 2093056 A JP 6025348 A ZA 9302305 A	07-10-93 02-10-93 01-02-94 18-10-93
EP 0283011 A	21-09-88	JP 1765358 C JP 4057685 B JP 63227605 A JP 1994024 C JP 7014975 B JP 63289004 A JP 1038409 A JP 2024099 C JP 7042327 B JP 1098604 A JP 1975867 C JP 6104702 B SG 156594 A CA 1299807 A CN 1019303 B CN 1065072 A, B DE 3882253 A DE 3882253 T ES 2056845 T KR 9508157 B US 4900706 A US 5051484 A	11-06-93 14-09-92 21-09-88 22-11-95 22-02-95 25-11-88 08-02-89 26-02-96 10-05-95 17-04-89 27-09-95 21-12-94 17-03-95 28-04-92 02-12-92 07-10-92 19-08-93 27-01-94 16-10-94 25-07-95 13-02-90 24-09-91

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03860

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 C08J9/28 C08F4/02 C08F10/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüftreff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 6 C08J C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüftreffgehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGEBEHNE UNTERLAGEN

Kategorie'	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 226 320 A (ICI PLC) 27.Juni 1990 siehe Seite 11-13; Beispiele 1-8 siehe Ansprüche ---	1,2,5
A	DE 31 31 071 A (INST TEXTIL & FASERFORSCHUNG) 24.Februar 1983 siehe Seite 21, Absatz 2 - Seite 22, Absatz 2 siehe Anspruch ---	1-13
A	EP 0 563 917 A (HOECHST AG) 6.Oktober 1993 siehe Ansprüche ---	16-19
A	EP 0 283 011 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 21.September 1988 siehe Ansprüche -----	16-19

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

\* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Ausführlichkeit)

\* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenlegung, eine Benutzung, eine Aussicht oder andere Maßnahmen bezieht

\* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung ist

\* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfundenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfundenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1 Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15. Dezember 1997

05/01/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5816 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Oudot, R

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03860

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2226320 A	27-06-90	KEINE	
DE 3131071 A	24-02-83	KEINE	
EP 0563917 A	06-10-93	AU 3559893 A CA 2093056 A JP 6025348 A ZA 9302305 A	07-10-93 02-10-93 01-02-94 18-10-93
EP 0283011 A	21-09-88	JP 1765358 C JP 4057685 B JP 63227605 A JP 1994024 C JP 7014975 B JP 63289004 A JP 1038409 A JP 2024099 C JP 7042327 B JP 1098604 A JP 1975867 C JP 6104702 B SG 156594 A CA 1299807 A CN 1019303 B CN 1065072 A, B DE 3882253 A DE 3882253 T ES 2056845 T KR 9508157 B US 4900706 A US 5051484 A	11-06-93 14-09-92 21-09-88 22-11-95 22-02-95 25-11-88 08-02-89 26-02-96 10-05-95 17-04-89 27-09-95 21-12-94 17-03-95 28-04-92 02-12-92 07-10-92 19-08-93 27-01-94 16-10-94 25-07-95 13-02-90 24-09-91